

## KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ PHENOL ĐỎ VÀ Mn(II) TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU CTAB/AL-BENTONITE

Trần Thị Xuân Mai<sup>1</sup>, Trần Việt Dũng<sup>2</sup> và Bùi Văn Thắng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Đồng Tháp

<sup>2</sup>Trường Trung học phổ thông Tháp Mười

\*Tác giả liên hệ: bvthang@dthu.edu.vn

### Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 07/10/2019; Ngày nhận chỉnh sửa: 25/12/2019; Ngày duyệt đăng: 07/02/2020

### Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vật liệu bentonite biến tính bởi tác nhân hữu cơ/vô cơ được điều chế và ứng dụng để xử lý phenol đỏ và Mn(II) trong nước. Vật liệu được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ nằm giữa lớp sét bentonite bằng tác nhân cetytrimethylammonium bromide (CTAB) và polycation nhôm. Kết quả thu được cho thấy tác nhân CTAB và polycation nhôm đã được chèn vào giữa lớp bentonite. Động học hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) phù hợp với phương trình động học biểu kiến bậc 2. Quá trình hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn mô hình Freundlich. Vì vậy, vật liệu CTAB/Al-bentonite được sử dụng làm chất hấp phụ xử lý phenol đỏ và Mn(II) được xem là phương pháp đầy hứa hẹn.

**Từ khóa:** Bentonite, CTAB/Al-Bent, hấp phụ, Mn(II), phenol đỏ.

---

## AN INVESTIGATION ON THE ADSORPTION OF PHENOL RED AND Mn(II) BY CTAB/AL-BENTONITE IN WATER

Tran Thi Xuan Mai<sup>1</sup>, Tran Viet Dung<sup>2</sup>, and Bui Van Thang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dong Thap University

<sup>2</sup>Thap Muoi High school

\*Corresponding author: bvthang@dthu.edu.vn

### Article history

Received: 07/10/2019; Received in revised form: 25/12/2019; Accepted: 07/02/2020

### Abstract

In this investigation, the synthesis bentonite materials modified by organic/inorganic agents were prepared and applied to treat red phenol and Mn (II) in water. The materials were prepared by inorganic cation exchange in the middle of the bentonite clay layer via cetytrimethylammonium agent bromide (CTAB) and polycation aluminum. The results showed that CTAB agent and polycation aluminum were inserted in the middle of the bentonite layer. The adsorption kinetics of red phenol and Mn(II) was consistent with the apparent second-order kinetic equations. The adsorptions of phenol red and Mn (II) by the isothermal Langmuir model were more suitable than the Freundlich model. Therefore, CTAB/Al-bentonite materials used as adsorbents to treat red phenol and Mn (II) are considered a promising method.

**Keywords:** Bentonite, CTAB/Al-Bent, adsorption, Mn(II), phenol red.

## 1. Đặt vấn đề

Sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ đã thúc đẩy các ngành công nghiệp, nông nghiệp phát triển mạnh trong thời đại ngày nay. Bên cạnh những mặt đạt được về kinh tế thì xã hội cũng đang đối mặt với vấn nạn ô nhiễm gây ra. Đặc biệt, các chất thải từ nhà máy dệt nhuộm, mỹ phẩm, thuốc bảo vệ thực vật, dược phẩm, luyện kim, sản xuất da và thuộc da... tạo ra nguồn nước thải lớn xâm nhập vào môi trường. Hậu quả, nguồn nước ô nhiễm bởi các chất hữu cơ và kim loại nặng là vấn đề cấp bách cần được giải quyết (Dal Bosco và cs., 2006; Ma và cs., 2016; Zhu và cs., 2009). Trong số các phương pháp xử lý nước thải chứa chất hữu cơ và kim loại thì hấp phụ được xem là phương pháp đầy hứa hẹn và được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu (Dal Bosco và cs., 2006; Ma và cs., 2016; L. Zhu và R. Zhu, 2008; Zhu và cs., 2009).

Trong số các vật liệu hấp phụ hiệu quả, bền hóa lý, giá thành rẻ, hàm lượng phong phú trong tự nhiên thì khoáng bentonite được xem là loại vật liệu thiết thực, nó có khả năng xử lý tốt các chất gây ô nhiễm và được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong phục hồi môi trường bị ô nhiễm (Ma và cs., 2016; Wang và cs., 2013). Do sự thay thế đồng hình trong cấu trúc bentonite dẫn đến lớp aluminosilicate mang điện tích âm trên bề mặt và được bù đắp bởi các cation vô cơ hydrate nằm giữa sét bentonite. Các cation vô cơ hydrate liên kết lỏng lẻo với lớp sét aluminosilicate có thể được thay thế bằng các cation hữu cơ kỵ nước thu được vật liệu bentonite hữu cơ có khả năng xử lý chất hữu cơ hiệu quả (Trần Việt Dũng, 2018; L. Zhu và R. Zhu, 2008) hoặc thay thế

bằng polyoxocation kim loại kích thước lớn tạo ra loại vật liệu bentonite chống có khả năng xử lý các cation kim loại trong nước đạt hiệu quả cao (Dal Bosco và cs., 2006; Yan và cs., 2010).

Với khả năng đó, bentonite biến tính đồng thời cation hoạt động bề mặt và polyoxocation vô cơ có thể loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và cation kim loại. Trong nghiên cứu này, bentonite biến tính bởi tác nhân vô cơ/hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate giữa lớp sét bentonite bằng cả cetytrimethylammonium bromide (CTAB) và polyoxocation nhôm. Vật liệu biến tính được đánh giá rất tốt về khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

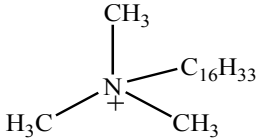
## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn bentonite được sử dụng là bentonite Di Linh, Lâm Đồng (viết tắt là Bent-DL) đã qua tinh chế. Sau khi làm sạch, hàm lượng montmorillonite (MMT) trong Bent-DL khoảng 40-50%, kích thước hạt nhỏ hơn 10  $\mu\text{m}$ , dung lượng trao đổi cation là 57 meq/100 g bentonite khô. Thành phần hóa học (phần trăm khối lượng) gồm:  $\text{SiO}_2$  (58,95%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20,54%),  $\text{MgO}$  (3,27%),  $\text{CaO}$  (2,06%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7,78%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (1,09%),  $\text{K}_2\text{O}$  (1,38%) và một số oxide khác (Trần Việt Dũng, 2018).

Tác nhân biến tính được sử dụng trong nghiên cứu này là CTAB (Sigma-Aldrich). Đặc tính cơ bản của phân tử CTAB được chỉ ra trong Bảng 1. Một số hóa chất khác gồm  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , phenol đỏ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Trung Quốc) đều ở dạng tinh khiết, không cần chế hóa bổ sung.

**Bảng 1. Một số đặc tính cơ bản của phân tử CTAB**

Ký hiệu	Công thức phân tử	Cấu tạo ion CTA <sup>+</sup>	Độ dài mạch ankyl (Å) (Trần Việt Dũng, 2018)
CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$		25,3

## 2.2. Điều chế vật liệu CTAB/Al-Bent

Quy trình điều chế CTAB/Al-Bent được tiến hành như sau: lấy 3g Bent-DL phân tán trong 300 mL nước cất dưới điều kiện khuấy mạnh trên máy khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút trong 2 giờ thu được huyền phù Bent-DL. Thêm đồng thời dung dịch polyoxocation nhôm (được điều chế từ  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,2M và  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,2M với tỷ lệ mol  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  là 2,4) và dung dịch CTAB vào huyền phù Bent-DL, hỗn hợp được khuấy mạnh ở 60°C trong 5 giờ, sau đó giữ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sản phẩm được lọc tách và rửa vài lần bằng nước cất để loại bỏ hết ion  $\text{Cl}^-$  dư (thử bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1M) và sấy mẫu ở 110°C trong 10 giờ thu được vật liệu CTAB/Al-Bent. Với mục đích so sánh, mẫu Bent-DL biến tính bằng polyoxocation nhôm được điều chế theo cách tương tự mà không thêm CTAB và sản phẩm được ký hiệu là Al-Bent. Mẫu Bent-DL hữu cơ cũng được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate giữa lớp bằng CTAB và sản phẩm được ký hiệu là CTAB-Bent. Trong các trường hợp, nồng độ CTAB sử dụng là 1,0 lần so với CEC của sét Bent-DL và tỷ lệ mol  $\text{Al}^{3+}$ /bentonite là 10 mmol/g.

## 2.3. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu

Xác định khoảng cách lớp cơ bản của Bent-DL và Bent-DL biến tính bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ 1-50°, khoảng cách lớp được xác định qua mặt 001 của giản đồ XRD. Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 (Mỹ).

## 2.4. Khảo sát hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trên vật liệu điều chế

Lấy 0,1 g vật liệu cho vào 100 mL dung dịch phenol đỏ hoặc Mn(II) có nồng độ 100 mg/L đặt trên máy khuấy từ với tốc độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 120 phút. Mẫu được lấy trong khoảng thời gian xác định và ly tâm lấy dung dịch để phân tích nồng độ phenol đỏ còn

lại bằng phổ UV-Vis UV2650 (Labomed, Mỹ) với bước sóng 432 nm và phân tích nồng độ Mn(II) còn lại bằng phổ ICP-MS trên máy iCAP Q (Thermo Scientific, Mỹ) với nguồn cảm ứng cao tần plasma (ICP).

Dung lượng hấp phụ ( $q_t$ ) được tính từ theo công thức (1):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V. \quad (1)$$

Trong đó  $C_0$  và  $C_t$  (mg/L) là nồng độ ban đầu và ở thời điểm  $t$  (phút);  $V$  là thể tích dung dịch (l);  $m$  là khối lượng chất hấp phụ (g);  $q_t$  (mg/g) là dung lượng chất bị hấp phụ trên 1,0 g chất hấp phụ.

Các mô hình động học thường sử dụng để đánh giá quá trình hấp phụ là mô hình động học biểu kiến bậc 1 (2), động học biểu kiến bậc 2 (3) và khuếch tán nội hạt (4) được mô tả như sau:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (3)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c. \quad (4)$$

Trong đó,  $q_t$  và  $q_e$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$  và tại thời điểm cân bằng;  $k_1$  (phút<sup>-1</sup>),  $k_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.phút<sup>-1</sup>),  $k_i$  (mg.g<sup>-1</sup>.phút<sup>-1/2</sup>) là hằng số hấp phụ của mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2, khuếch tán nội hạt. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ là phương trình Langmuir (5) và phương trình Freundlich (6) như sau:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}, \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (6)$$

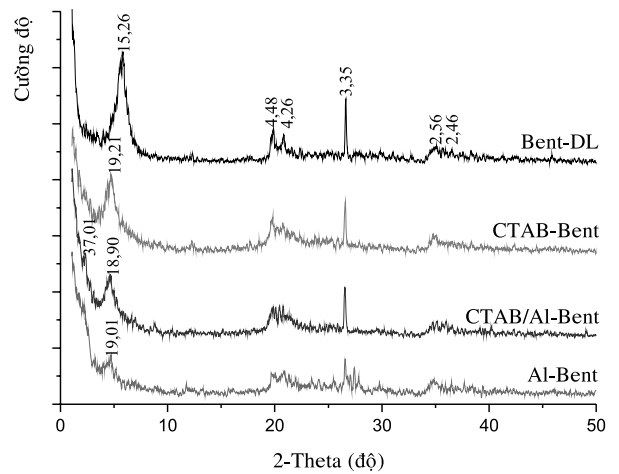
Trong đó,  $q_m$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại;  $K_L$  (L/g) là hằng số Langmuir có liên

quan đến ái lực của tâm liên kết và năng lượng hấp phụ;  $K_F$  (L/g) là hằng số Freundlich liên quan đến dung lượng hấp phụ;  $1/n$  là tham số kinh nghiệm liên quan đến cường độ hấp phụ.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Phân tích nhiễu xạ tia X

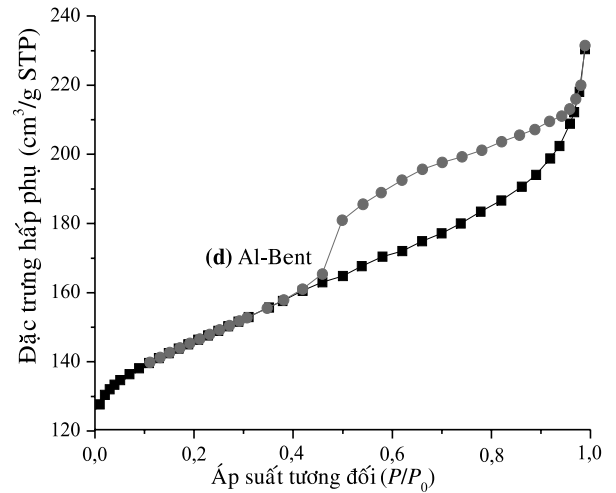
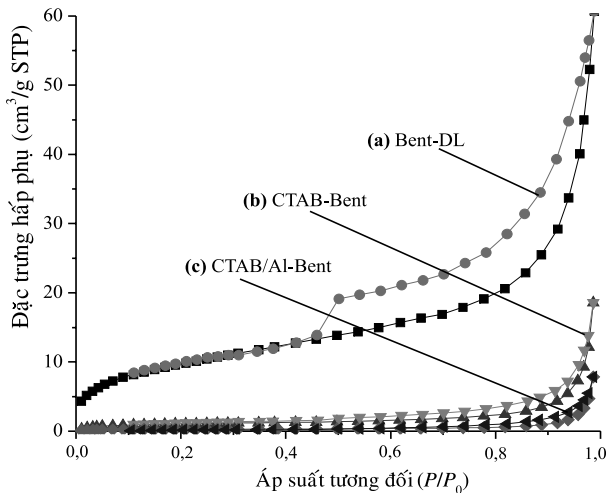
Giải đồ XRD của mẫu Bent-DL và Bent-DL biến tính bởi polyoxocation nhôm, CTAB, hỗn hợp CTAB/Al được chỉ ra trong Hình 1. Trong mẫu Bent-DL có chứa thành phần chính là MMT với các pic đặc trưng ở  $d = 15,26\text{Å}$ ;  $4,48\text{Å}$ ;  $2,56\text{Å}$ . Từ giá trị  $d_{001} = 15,26\text{Å}$  cho thấy, Bent-DL thuộc loại bentonite kiềm thổ chứa chủ yếu cation vô cơ hydrate giữa lớp là  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ... Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của L.G. Yan và *cs.* (2010). Bên cạnh các pic phổ đặc trưng của MMT, còn một số pic của các tạp chất khác như quartz với  $d = 4,26\text{Å}$  và  $3,35\text{Å}$ ; calcite với  $d = 2,46\text{Å}$ .



Hình 1. Giải đồ XRD của các mẫu Bent-DL và Bent-DL biến tính

#### 3.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $\text{N}_2$  của mẫu Bent-DL và Bent-DL biến tính như chỉ ra trong Hình 2.



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $\text{N}_2$  của (a) Bent-DL, (b) CTAB-Bent, (c) CTAB/Al-Bent và (d) Al-Bent

Bảng 2 tóm tắt một số thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt của vật liệu. Diện tích bề mặt của Al-Bent là  $182,67\text{ m}^2/\text{g}$ , lớn hơn diện tích bề mặt của Bent-DL là  $45,74\text{ m}^2/\text{g}$ . Điều này cho thấy mẫu Al-Bent có sự đóng góp của polyoxocation nhôm nằm trong lớp xen giữa của sét bentonite và diện tích bề mặt đó có sự hấp phụ lượng lớn phân tử  $\text{N}_2$ . Trong khi đó, mẫu

CTAB-Bent và CTAB/Al-Bent có diện tích bề mặt nhỏ so với Bent-DL và Al-Bent. Điều này có thể giải thích dựa vào thể tích của tác nhân CTAB biến tính có kích thước lớn hơn rất nhiều so với ion  $\text{Ca}^{2+}$  hydrate và polyoxocation nhôm nằm trong lớp xen giữa của sét (L. Zhu và R. Zhu, 2007; L. Zhu và R. Zhu, 2008; R. Zhu và *cs.*, 2009). Kết quả đánh giá hiệu quả xử lý

phenol đỏ và Mn(II) của các loại vật liệu điều chế của nhóm nghiên cứu trước đó (Bùi Văn Thắng và cs., 2019), cho thấy rằng hiệu suất xử lý phenol đỏ của CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent cao hơn Bent-DL, Al-Bent. Trong khi đó, hiệu suất xử lý Mn(II) tăng theo thứ tự: CTAB-Bent < Bent-DL < CTAB/Al-Bent  $\approx$  Al-Bent. Kết quả xử lý này cho thấy không có mối liên hệ với diện tích bề mặt của các mẫu Bent-DL biến tính chỉ ra trong Bảng 2. Mẫu Al-Bent và Bent-DL có diện tích bề mặt cao nhưng khả năng hấp phụ của chúng vẫn thấp hơn mẫu CTAB/Al-Bent.

**Bảng 2. Một số thông số đặc trưng của Bent-DL và Bent-DL biến tính**

Mẫu	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)
Bent DL	45,74	0,091
CTAB-Bent	3,90	0,028
CTAB/Al-Bent	1,05	0,012
Al-Bent	182,67	0,169

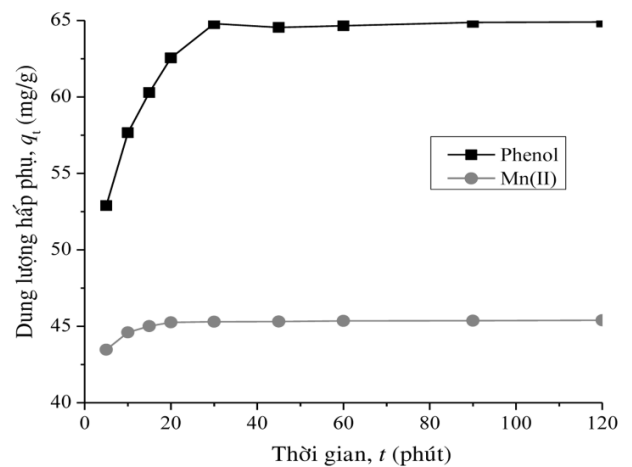
### 3.3. Đánh giá khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) của vật liệu

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian và động học hấp phụ

Thí nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý phenol đỏ và Mn(II) của Bent-DL nguyên liệu và Bent-DL biến tính bởi CTAB/Al như sau: lượng chất hấp phụ 1 g/L; nhiệt độ 30°C, ảnh hưởng của thời gian xử lý 0 – 120 phút, nồng độ các chất là 100 mg/L. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) được trình bày trong Hình 3.

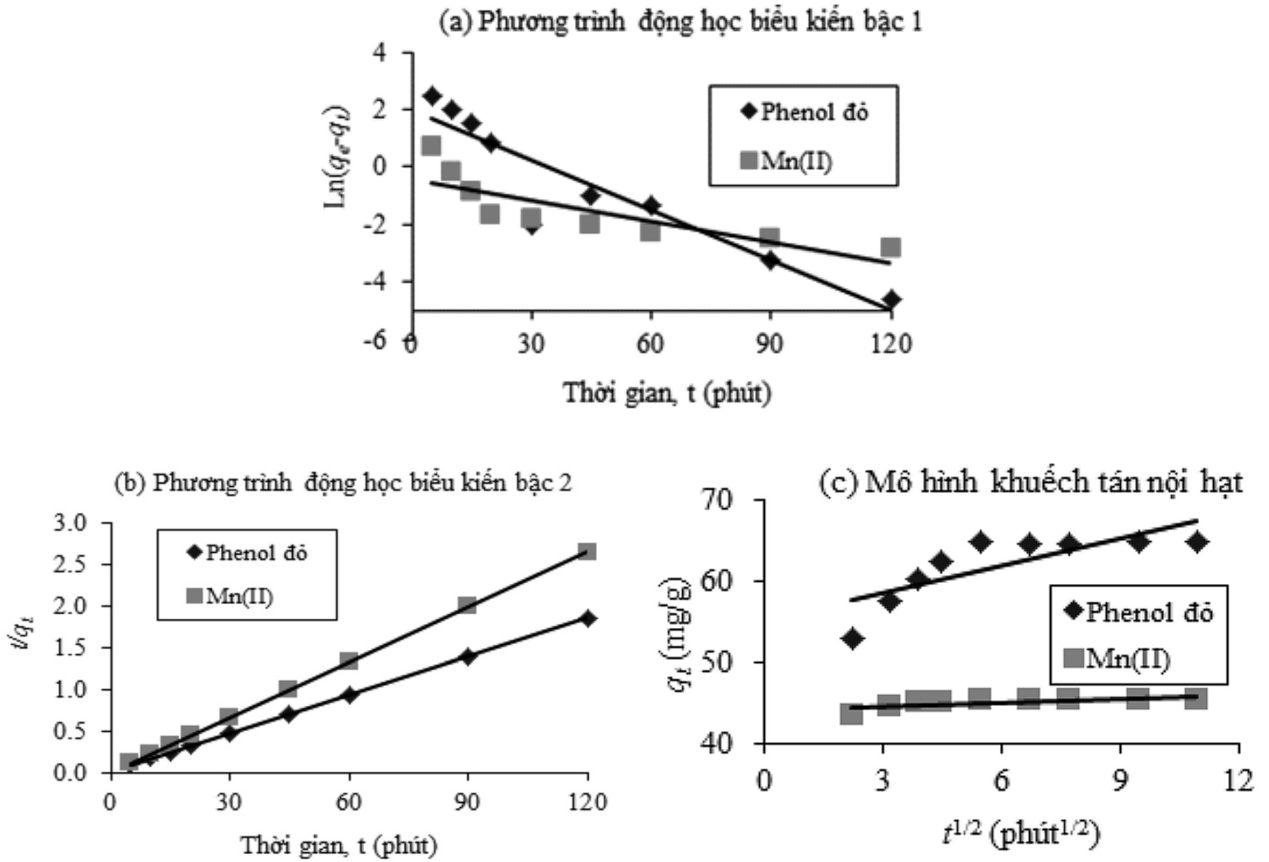
Như chỉ ra trong Hình 3 cho thấy dung lượng hấp phụ tại thời gian  $t$  tăng nhanh trong 10 phút đầu và đạt thời gian hấp phụ cực đại trong khoảng 30 phút đầu. Sự hấp phụ nhanh ở giai đoạn đầu được giải thích như sau: khi nồng độ chất hấp phụ cao thì một số lượng lớn vị trí hoạt động sẵn có để hấp phụ, tạo động lực di chuyển của phân tử phenol và Mn(II) trên bề mặt của vật liệu CTAB/Al-Bent. Quá trình hấp phụ các chất hữu cơ, oxyanion và ion kim loại lên IOB xảy ra nhanh đạt đến cân bằng phù hợp với

công bố trước đây (Ma và cs., 2016; Rathnayake và cs., 2015; L. Zhu và R. Zhu, 2008; R. Zhu và cs., 2009). Khi thời gian tăng từ 30 lên 120 phút, quá trình hấp phụ xảy ra chậm hơn do sự tương tác giữa tác nhân đã bị hấp phụ và tác nhân hấp phụ trong dung dịch. Thời gian cần thiết để xử lý phenol đỏ và Mn(II) trên vật liệu CTAB/Al-Bent là 30 phút, tuy nhiên, để đảm bảo quá trình thí nghiệm nên thời gian được chọn là 60 phút cho các thí nghiệm tiếp theo.



**Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý phenol đỏ và Mn(II) trên CTAB/Al-Bent**

Động học hấp phụ là một yếu tố quan trọng để hiểu được cơ chế hấp phụ và đánh giá hiệu quả của chất hấp phụ. Một số mô hình động học khác nhau là phương trình động học biểu kiến bậc 1 (2), động học biểu kiến bậc 2 (3) và mô hình khuếch tán nội hạt (4) được áp dụng để kiểm tra sự phù hợp của các dữ kiện thực nghiệm hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) bằng CTAB/Al-Bent để dự đoán động học hấp phụ. Đường vẽ tuyến tính của các mô hình động học khác nhau được trình bày trong Hình 4. Hằng số tốc độ của phương trình động học biểu kiến bậc 1,  $k_1$  và giá trị  $q_{e(t)}$  được tính từ hình vẽ  $\ln(q_e - q_t)$  qua  $t$  (Hình 4a) và kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 3. Hệ số tương quan ( $R^2$ ) thấp cho thấy sự phù hợp kém với giá trị thực nghiệm, ngoài ra giá trị  $q_{e(t)}$  xác định theo mô hình này cũng khác xa với giá trị  $q_{e(tn)}$ . Do vậy sự hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trên CTAB/Al-Bent không phù hợp với phương trình động học biểu kiến bậc 1.



Hình 4. Dạng tuyến tính các mô hình động học của quá trình hấp phụ: (a) động học biểu kiến bậc 1, (b) động học biểu kiến bậc 2 và (c) khuếch tán nội hạt

Bảng 3. Thông số động học của phương trình động học biểu kiến bậc 1 (2), động học biểu kiến bậc 2 (3) và mô hình khuếch tán nội hạt (4)

$q_{e(tn)}$ (mg/g)	Phương trình động học biểu kiến bậc 1			Phương trình động học biểu kiến bậc 2			Mô hình khuếch tán nội hạt		
	$k_1$ (phút <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k^2$ (g/mg.phút <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_{id}$ (mg/g. phút <sup>-1/2</sup> )	$c$ (mg/g)	$R^2$
<b>Phenol đỏ</b>	$y = -0,0242x - 0,4387$			$y = 0,0152x + 0,0156$			$y = 1,1326x + 55,10$		
64,92	0,058	7,06	0,863	0,0152	65,78	0,999	1,133	55,10	0,624
<b>Mn(II)</b>	$y = -0,0581x + 1,9545$			$y = 0,022x + 0,0033$			$y = 0,1485x + 44,116$		
45,42	0,024	0,65	0,675	0,147	45,45	1	0,149	44,16	0,486

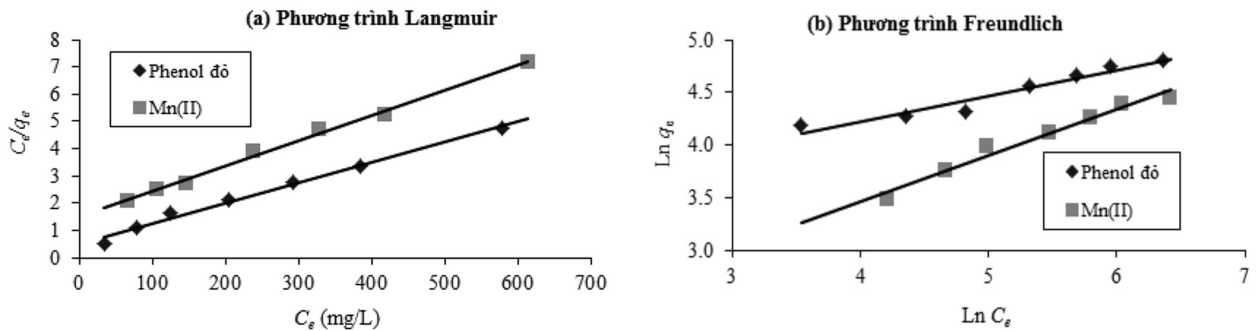
Từ Bảng 3 nhận thấy rằng, giá trị  $c$  thu được từ mô hình khuếch tán nội hạt khác không và hệ số tương quan ( $R^2$ ) rất thấp, do vậy mô hình khuếch tán nội hạt không dùng để xác định động học của quá trình hấp phụ (Hình 4c). Hình vẽ tuyến tính của  $t/q_t$  qua  $t$  đối với mô hình động học biểu kiến bậc 2 được thể hiện trong Hình 4b. Hằng số tốc độ bậc 2,  $k_2$  và giá trị  $q_{e(t)}$  xác định từ hình vẽ và kết quả được trình bày trong Bảng 3. Giá trị tương quan ( $R^2$ ) rất cao và giá trị  $q_{e(t)}$  gần với giá trị  $q_{e(m)}$ . Do vậy mô hình động học biểu kiến bậc 2 mô tả động học hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trên CTAB/Al-Bent phù hợp hơn mô hình động học biểu kiến bậc 1 và mô hình khuếch tán nội hạt. Kết quả này phù hợp với một số công bố trước đây (Dal Bosco và cs., 2006; Ma và cs., 2016; Wang và cs., 2013).

3.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ, Mn(II) và đường đẳng nhiệt hấp phụ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ và Mn(II) đến quá trình hấp phụ,

thí nghiệm được tiến hành với điều kiện: pH 7 (phenol đỏ), pH 6 (Mn(II)), lượng chất CTAB/Al-Bent là 1 g/L (đối với phenol đỏ) và 1,5 g/L (đối với Mn(II)) và thời gian hấp phụ 60 phút. Đường vẽ tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được chỉ ra trong Hình 5 và kết quả tính toán các thông số động học được chỉ ra trong Bảng 4.

Dung lượng hấp phụ phenol đỏ tăng từ 65,54 lên 121,44 mg/g (phenol đỏ), từ 32,58 lên 85,76 mg/g (Mn(II)) trong khi phần trăm hấp phụ giảm từ 65,5 xuống 17,3% (phenol đỏ), từ 21,7 xuống 8,2% (Mn(II)) khi nồng độ phenol đỏ sử dụng tăng từ 100 lên 700 mg/L. Nồng độ phenol đỏ và Mn(II) ban đầu đóng vai trò quan trọng thúc đẩy sự chuyển phân tử/ion chất hấp phụ giữa dung dịch và bề mặt của vật liệu CTAB/Al-Bent. Mặt khác, ở nồng độ cao thì phenol đỏ hoặc Mn(II) không thể tương tác với tâm liên kết hoạt động của CTAB/Al-Bent do độ bão hòa của các vị trí liên kết này (Dal Bosco và cs., 2006; Ma và cs., 2016; Wang và cs., 2013).



Hình 5. Dạng tuyến tính của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) lên Al/CTAB-Bent: (a) Langmuir và (b) Freundlich

Bảng 4. Các tham số của phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) lên Al/CTAB-Bent ở 30°C

Chất bị hấp phụ	Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$			Freundlich: $\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F$		
	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$1/n$	$K_F$ (L/g)	$R^2$
Phenol đỏ	$y = 0,0074x + 0,5206$ 0,0142	135,14	0,9897	$y = 0,2451x + 3,2436$ 0,2451	25,626	0,9424
Mn(II)	$y = 0,0093x + 1,4946$ 0,0062	107,53	0,9948	$y = 0,4356x + 1,7219$ 0,4356	5,595	0,9731

Các dữ kiện cân bằng hấp phụ thu được từ sự hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) lên CTAB/Al-Bent phù hợp cả mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Giá trị các hằng số Langmuir đối với quá trình hấp phụ phenol đỏ lên CTAB/Al-Bent,  $q_{\max}$  và  $K_L$  thu được từ đường thẳng tuyến tính của  $C_e/q_e$  qua Ce (Hình 5a) là 135,14 mg/g và 0,0142 L/mg với hệ số tương quan ( $R^2$ ) cao là 0,9897. Giá trị  $R_L$  trong khoảng từ 0,4132 đến 0,0914. Khi nồng độ của phenol đỏ là 100 và 700 mg/L. Giá trị các hằng số Langmuir đối với quá trình hấp phụ Mn(II) lên CTAB/Al-Bent,  $q_{\max}$  và  $K_L$  thu được từ đường thẳng tuyến tính của  $C_e/q_e$  qua Ce (Hình 5a) là 135,14 mg/g và 0,0062 L/mg với hệ số tương quan ( $R^2$ ) cao là 0,9897. Giá trị  $R_L$  trong khoảng từ 0,6173 đến 0,1873 khi nồng độ của Mn(II) là 100 và 700 mg/L. Điều này chỉ ra rằng, CTAB/Al-Bent phù hợp đối với sự hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Giá trị các hằng số Freundlich đối với quá trình hấp phụ phenol đỏ lên CTAB/Al-Bent,  $K_f$  và  $1/n$  được lấy từ đường thẳng tuyến tính của  $\ln q_e$  qua  $C_e$  (Hình 5b) là 25,626 và 0,2451 với hệ số tương quan ( $R^2$ ) cao. Hằng số Freundlich  $1/n$  nhỏ hơn 1 chỉ ra rằng quá trình hấp phụ thuận lợi trong điều kiện nghiên cứu. Giá trị các hằng số Freundlich đối với quá trình hấp phụ Mn(II) lên CTAB/Al-Bent,  $K_f$  và  $1/n$  được lấy từ đường thẳng tuyến tính của  $\ln q_e$  qua  $C_e$  (hình 5b) là 5,595 và 0,4356 với hệ số tương quan ( $R^2$ ) cao. Hằng số Freundlich  $1/n$  nhỏ hơn 1 chỉ ra rằng quá trình hấp phụ thuận lợi trong điều kiện nghiên cứu.

Từ kết quả nghiên cứu sự hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trên CTAB/Al-Bent là phù hợp với cả mô hình Langmuir và Freundlich. Điều này cho thấy vật liệu điều chế có sự phân bố đồng đều và không đồng đều các vị trí hoạt động trên bề mặt của CTAB/Al-Bent.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế vật liệu CTAB/Al-Bent theo ba cách khác nhau, kết quả phân tích hóa lý và đánh giá khả

năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) cho thấy là mẫu điều chế bằng cách trao đổi cation vô hydrate nằm ở lớp xen giữa bằng đồng thời tác nhân CTAB/Al cho hiệu quả xử lý phenol đỏ và Mn(II) lớn hơn. Điều kiện điều chế vật liệu CTAB/Al-Bent tối ưu đã được khảo sát là tỷ lệ mol Al/bentonite là 10 mmol/g, nồng độ CTAB sử dụng là 1,0 lần CEC của sét bentonite tiến hành trao đổi ion trong môi trường nước thu được vật liệu có khả năng xử lý tốt cả phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Trong số các vật liệu điều chế đã khảo sát, mẫu CTAB/Al-Bent có hiệu suất xử lý đồng thời phenol đỏ và Mn(II) tốt nhất so với các mẫu còn lại. Đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) trong môi trường nước như thời gian, độ pH, nồng độ tác nhân bị hấp phụ, lượng chất hấp phụ, nhiệt độ. Mô hình động học biểu kiến bậc 2 mô tả quá trình hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) lên vật liệu CTAB/Al-Bent phù hợp hơn mô hình động học biểu kiến bậc 1 và mô hình khuếch tán nội hạt. Đường đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp với cả mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich cho thấy bề mặt vật liệu điều chế chứa cả bề mặt đồng nhất và không đồng nhất. Từ những nghiên cứu này cho thấy vật liệu bentonite biến tính đồng thời CTAB/Al có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ và cation kim loại trong nước./.

#### Tài liệu tham khảo

- S. M. Dal Bosco, R. S. Jimenez, C. Vignado, J. Fontana, B. Geraldo, F. C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho (2006), "Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays", *Adsorption*, (12), pp. 133-146.
- Trần Việt Dũng (2018), *Điều chế vật liệu bentonite Di Linh bằng hỗn hợp Al/CTAB và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước*, Luận văn Thạc sỹ, Trường Đại học Đồng Tháp.
- L. Ma, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, H. He, X. Liang, G.A. Ayoko (2016), "Adsorption of phenol, phosphate and Cd(II) by inorganic-organic



- montmorillonites: A comparative study of single and multiple solute”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (497), pp. 63-71.
- S. I. Rathnayake, Y. Xi, R. L. Frost, G. A. Ayoko (2015), “Structural and thermal properties of inorganic–organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (459), pp. 17-28.
- Bùi Văn Thắng, Trần Việt Dũng, Trần Thị Xuân Mai (2019), “Nghiên cứu điều chế vật liệu bentonite lai vô cơ/hữu cơ và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, Tập 61 - Tháng 6/2019(B), tr. 11-16.
- J. Wang, H. Ma, W. Yuan, W. He, S. Wang, J. You (2013), “Synthesis and characterization of an inorganic/organic-modified bentonite and its application in methyl orange water treatment”, *Desalination and Water Treatment*, 52 (40-42), pp. 7660-7672.
- L. Zhu, R. Zhu (2007), “Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic–organic bentonites from water”, *Separation and Purification Technology*, (54), pp. 71-76.
- L. Zhu, R. Zhu (2008), “Surface structure of CTMA+ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (320), pp. 19-24.
- R. Zhu, L. Zhu, J. Zhu, F. Ge, T. Wang (2009), “Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al13 intercalated bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, (168), pp. 1590-1594.
- L. G. Yan, Y. Y. Xu, H. Q. Yu, X. D. Xin, Q. Wei, B. Du (2010), “Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, (179), pp. 244-250.